

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-27944

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 53/02

C 08 K 3/00

5/20

識別記号

C A M

C A M

庁内整理番号

7167-4 J

7342-4 J

7342-4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月14日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 11 頁)

54 熱収縮性フィルム及びシート

⑮ 発明者 須田義和

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

21 特 願 昭57-137406

22 出 願 昭57(1982)8月9日

⑯ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

23 発 明 者 白木利典

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

号

## 明 細 書

## 1 発明の名称

熱収縮性フィルム及びシート

## 2 特許請求の範囲

1 (A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60:40~90:10であるブロック共重合体で、しかも

(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000であるブロック共重合体又は

(b) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、しかも分子量が50,000~35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>

との重量比が1/6以上であるブロック共重合体、

100重量部に対して、

(B) 平均粒径5μ以下の無機充填剤0.05~2重量部、および

(C) 不飽和脂肪酸系アマイド0.05~1重量部を含有するブロック共重合体組成物を1軸延伸又は2軸延伸してなり、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム及びシート

2 (A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60:40~90:10であるブロック共重合体で、しかも、

(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000~50,000であるブロック共重合体又は

(b) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、しかも分子量が5,000～35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が1/6以上であるブロック共重合体、100重量部に対して、

(B) 平均粒径5μ以下の無機充填剤0.05～2重量部、および

(C) 不飽和脂肪酸系アマイド0.05～1重量部を含有するブロック共重合体組成物を1軸延伸してなり、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上であるラベル用熱収縮性フィルム

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、透明で低温収縮性、光沢、印刷適性及び耐ブロッキング性に優れ、しかも収縮包装材として用いた際に包装機械適性の良好な熱収縮性フィルム及びシートに関する。

従来、熱収縮性フィルムを用いた収縮包装はこ

れまでの包装技術では難けられなかつたダブツキやシワがきれいに解決でき、又商品に密着した包装や異形物の包装が迅速にできることから最近食品包装用にその利用が増加している。特に塩化ビニル樹脂の延伸フィルムは収縮特性、透明性、光沢、印刷適性、包装機械適性等がよいため熱収縮性フィルムとして広く利用されている。しかし塩化ビニル樹脂は塩化ビニルモノマーや可塑剤類の衛生上の問題、焼却時の塩化水素の発生問題等からその代替品が強く要望されている。

一方、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂は上記の様な諸問題を有せず、しかも良好な透明性と耐衝撃性を有することから食品包装容器の素材として広く利用されつつある。しかしながら、従来知られているブロック共重合体は延伸温度が高く、又収縮を起す温度も高いため低温収縮性を要求される熱収縮性包装用素材としては不適當であつた。

例えば特開昭49-102494号公報及び特開昭49-108177号公報にはそれぞれスチレン系炭化

水素含有量50～95重量%のブロック共重合体及び該ブロック共重合体にスチレン系樹脂を配合した組成物を2軸延伸した包装用フィルムが記載されているが、かかるフィルムは熱収縮温度が約100℃以上でなければ十分な収縮率は達成できない。この様なブロック共重合体の低温収縮性を改良する方法も特開昭50-6673号公報や特開昭55-5544号公報で試みられている。しかしながらこれらの方法では原料樹脂に応じて極めて限定された温度条件を設定して製膜したり、予め混練状態の良い組成物を作成しなければならないなどの問題があり、容易に実施し難いという欠点があつた。

本発明者らはかかる現状に鑑み、低温収縮性の優れたブロック共重合体フィルム及びシートについて鋭意検討を進めた結果、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックがある特定の範囲の分子量を有するブロック共重合体或いは比較的分子量の小さいビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと比較的分子量の大きいビニ

ル芳香族炭化水素重合体ブロックをある特定比率で含有するブロック共重合体が比較的低温で延伸でき、その目的が達成されることを見い出し、特願昭56-22989号、特願昭57-99384号、特願昭57-99385号を出願した。その後、本発明者らはその改良について更に検討を進めた結果、上記ブロック共重合体に特定の無機充填剤及び不飽和脂肪酸系アマイドを配合することにより、透明性、光沢、印刷適性を損うことなく耐ブロッキング性及び包装機械適性が改良されることを新たに見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、

(A) 少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主成分とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60:40～90:10であるブロック共重合体で、しかも、

(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が

10,000～50,000であるブロック共重合体、又は

(h) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、しかも分子量が5,000～35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が1/6以上であるブロック共重合体、100重量部に対して、

(B) 平均粒径5μ以下の無機充填剤0.05～2重量部、および、

(C) 不飽和脂肪酸系アマイド0.05～1重量部を含有するブロック共重合体組成物を1軸延伸又は2軸延伸してなり、延伸方向における90°の熱収縮率が10%以上である熱収縮性フィルム及びシートに関する。

本発明の熱収縮性フィルム及びシート（以後熱収縮性フィルム等とよぶ）は耐プロッキング性が良好なため、紙管などに巻き付けた製品の巻戻し

ロック（ブロックBとする）を有するブロック共重合体である。ここでビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50重量%を超える、好ましくは70重量%以上の重合体ブロックである。又、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンの含有量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上の重合体ブロックである。これらの重合体ブロックにおいて共役ジエンとランダム共重合しているビニル芳香族炭化水素が存在する場合、このビニル芳香族炭化水素は重合体鎖中に均一に分布していても、またテーパー（漸減）状に分布していてもよい。本発明で使用するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量は60～90重量%、好ましくは65～85重量%、更に好ましくは68～78重量%である。ビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%未満の場合は引張強度や剛性が劣り、熱収縮性フィルムとして不適当である。又、90重量%を超える場合は耐衝撃性が劣るため好ましくない。

が容易であり、又チューブ状の加工品の開口がスムーズにできる。又本発明の熱収縮性フィルム等は優れた低温収縮性を有するため、収縮包装工程において高温で長時間加熱すると変質や変形を生じる様な物品の包装、例えば生鮮食料品やプラスチック成形品の包装に適する。更に本発明の熱収縮性フィルム等は透明性、光沢、印刷適性及び包装機械適性に優れるため、あらかじめ所要の文字、記号、模様等を印刷し、印刷面を裏面として容器等に自動装着した後熱収縮させた場合美観な装飾効果が発現できる。従つて本発明の熱収縮性フィルム等は装飾用、広告用のラベルとして好適に利用できる。又本発明の熱収縮性フィルム等はガラスビンのような破壊されやすい容器の保熱用素材としても利用できる。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分(A)のブロック共重合体は、少なくとも2個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック（ブロックAとする）と、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブ

更に本発明で使用するブロック共重合体は、

(a) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000～50,000、好ましくは15,000～50,000であるブロック共重合体（ブロック共重合体(a)とする）

又は

(h) 該ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が50,000を超え、好ましくは60,000～200,000であり、しかも分子量が5,000～35,000の領域のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>と分子量が50,000以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>2</sub>との重量比が1/6以上、好ましくは1/5以上であるブロック共重合体（ブロック共重合体(h)とする）

である。ブロック共重合体(a)において、主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量が10,000未満の場合には引張強度や剛性が劣るた

め好ましくなく、50,000を超える場合にはブロック共重合体(b)の要件を満たさなければならない。ブロック共重合体(b)において、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>との重量比が1/6未満の場合には低温収縮性が悪くなるため好ましくない。

尚、本発明においてブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてジ-tert-ブチルハイドロペーオキサイドにより酸化分解する方法(L.M.KOLTHOFF, et al., J Polym. Sci. 1, 129(1946)に記載の方法)やオゾンで分解する方法(高分子学会予稿集29巻9号2055頁)などにより分解して得られるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定においてゲルパーミエーションクロマトグラムから求めた分子量をいう。又、ブロック共重合体に含まれる主たるビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラム

の最大ピークの位置から求めた分子量をいう。そして、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック群A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>との重量比は、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて分子量が5,000~35,000の領域のピーク面積と分子量が50,000以上の領域のピーク面積の相対比をいう。

本発明で使用するブロック共重合体において、共役ジエンを主体とする重合体ブロックの分子量は特に制限はないが、一般には数平均分子量が500~200,000、好ましくは1,000~100,000である。又、ブロック共重合体の全体としての数平均分子量は、20,000~500,000、好ましくは50,000~300,000である。

本発明において特に好ましいブロック共重合体は、該ブロック共重合体を構成するブロックAが実質上ビニル芳香族炭化水素単重合体で構成され、しかもブロックBが実質上共役ジエン単重合体で構成されているブロック共重合体である。ここでブロックAが実質上ビニル芳香族炭化水素単重合体で構成され、しかもブロックBが実質

上共役ジエン単重合体で構成されているブロック共重合体とは、ブロックA及びブロックB中に共役ジエンとランダム共重合しているビニル芳香族炭化水素の量が少ないブロック共重合体を意味し、具体的には下式で表示されるブロック共重合体の全体としての非ブロック率が15重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下のブロック共重合体である。

$$\text{非ブロック率}(\%) = \frac{\left( \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} \right) - \left( \frac{\text{ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} \right)}{\left( \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}} \right)} \times 100$$

ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量はブロック共重合体を前述の酸化分解法やオゾン分解法などで分解して定量化することにより求められる。かかるブロック共重合体を使用すると剛性に優れたものが得られるため好ましい。

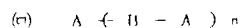
なお、本発明においては、本発明で規定するブロック共重合体に本発明で規定する範囲外のプロ

ック共重合体を必要に応じて混合することもできるが、その配合量は50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下にすべきである。

本発明で使用するブロック共重合体は基本的に従来公知の手法で製造でき、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報などに記載された手法があげられるが、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量、及びその量的関係、ビニル芳香族炭化水素含有量が本発明で規定する範囲内になる様に製造条件を設定しなければならない。

上記の公知の手法はすべて、炭化水素溶剤等の溶剤中において有機リチウム化合物等のアニオン重合開始剤を用い、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素をブロック共重合する手法である。

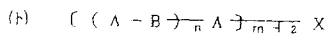
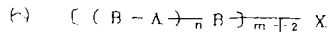
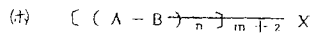
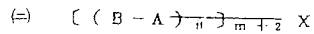
本発明においては、ポリマー構造が一般に、



$$(c) \quad B(A-B)n+1$$

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。ブロックAとブロックBとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。nは1以上の整数好ましくは1～3の整数である)

で表わされる線状ブロック共重合体、あるいは一般式、



(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズなどのカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるラジアルブロック共重合体、あるいはこれらのブロック共重合体の任意の混合物が使

用できる。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的ななものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体は、その基本的な特性、例えば低温収縮性、剛性等を損わない範囲内で水素添加、ハロゲン化、ハロゲン化水

素化、エポキシ化、或いは化学反応により水酸基、チオール基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基の導入を行うなどの改質が行われていてもよい。

本発明では、ブロック共重合体(成分(a))に、低温延伸性及び低温収縮性を改良する目的で低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(b)とする)を配合してもよい。また、低温延伸性、低温収縮性及び剛性を更に改良する目的でブロック共重合体に前記成分(b)と比較的分子量の高いビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(c)とする)を配合してもよい。更に、剛性を改良する目的でブロック共重合体に成分(d)のみを配合してもよい。

必要に応じて本発明で使用する成分(b)及び(c)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーの単独重合体または共重合体の他、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーと他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、

塩化ビニリジン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル等との共重合体が含まれる。特に好ましいのは、スチレンの単独重合体、スチレンとα-メチルスチレンの共重合体、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体である。

本発明で使用する成分(b)の低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、20,000以下、好ましくは200～10,000、更に好ましくは300～5000である。数平均分子量が20,000を超えると低温収縮性の改良効果がなくなるため好ましくない。特に好ましいものは、数平均分子量が300以上500未満のものであり、かかる低分子量の重合体または共重合体は、低温収縮性の改良効果が極めて良好である。成分(b)の低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(a)のブロック共重合体100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは10～70重量部、更に好ましくは15～55重

風部である。

本発明で成分(B)として使用する比較的分子量の高いビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、30,000以上、好ましくは50,000~1,000,000、更に好ましくは80,000~500,000である。成分(B)の数平均分子量が30,000未満の場合には、剛性の改良効果が十分でないため好ましくない。成分(B)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して、5~80重量部、好ましくは10~60重量部、更に好ましくは15~45重量部である。

本発明で使用する成分(B)の無機充填剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、けい藻土、ドロマイト等の粉末があり、これらのものの大きさは平均粒径5 $\mu$ 以下、好ましくは0.01~1 $\mu$ のものが用いられる。これらは脂肪酸や不飽和カルボン酸、或いはそれらのエステル類、チタン酸エステル類等の表面処理剤で表面

処理が行われていてもよい。無機充填剤の平均粒径が5 $\mu$ を超えるとフィルム、シートの表面光沢が低下し、特にこれらをラベル用に使用する場合装飾効果が充分発現できないため好ましくない。本発明においては、平均粒径0.05~0.5 $\mu$ の炭酸カルシウム、タルクが成分(B)として好適に用いられる。又成分(B)は、成分(A)のブロック共重合体100重量部当り0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部の範囲で用いられる。成分(B)の配合量が0.05重量部未満の場合には耐ブロッキング性が悪く、フィルムやシートを紙管などに巻き付けた時フィルムやシート同士がくつつく、所謂外面ブロッキング現象を起こし、又包装機械適性も悪化するため好ましくない。一方配合量が2重量部を超えると透明性や表面光沢が低下するため好ましくない。

本発明で成分(C)として使用する不飽和脂肪酸系アミドは、C<sub>10</sub>~C<sub>22</sub>の高級不飽和脂肪酸を含有するアミドである。このような不飽和脂肪酸系アミドの具体例としては、例えば、オレイン酸

アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、オレイルパルミトアミド、ステアリルエルカアミド等が挙げられる。成分(C)の不飽和脂肪酸系アミドは、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して0.05~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部の割合で使用する。成分(C)の配合量が上記範囲より少ないと耐ブロッキング性、包装機械適性が充分でなく、又多いと印刷適性が劣るため好ましくない。又、不飽和脂肪酸系アミドの代わりに飽和脂肪酸系アミドを使用した場合には印刷適性が劣るため好ましくない。

本発明で使用するブロック共重合体組成物には、必要に応じて脂肪酸や帯電防止剤を配合してフィルムの開口性等を更に改善することもできる。脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ペヘン酸、牛脂脂肪酸、ヒマン硬化脂肪酸等が挙げられる。又、帯電防止剤としてはグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、クエン酸ステアリルエス

テル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N,Nビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪アミン、脂肪酸とジエタノールとの縮合生成物、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレンとのブロックポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの他、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの陰イオン性界面活性剤などが使用できる。これらの脂肪酸又は帯電防止剤は、成分(A)のブロック共重合体100重量部に対して0.1~2重量部の範囲で一般に用いられる。

更に本発明で使用するブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤、例えば軟化剤、可塑剤、安定剤、顔料、帯電防止剤などを添加す

ることができる。

本発明で使用するブロック共重合体組成物を得る方法は、従来公知のあらゆる配合方法によつて製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶剤に溶解または分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

前記のブロック共重合体組成物から熱収縮性の延伸フィルム等を得るには、従来塩化ビニル樹脂等のフィルムなどに対し熱収縮性を対与するために採られている手法が基本的には利用できるが、得られた熱収縮性フィルム等は90℃における熱収縮率が10%以上、好ましくは15~90%、更に好ましくは20~70%でなければならない。90℃における熱収縮率が10%未満の場合は低温収縮性が悪いので収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要があり、高温で変質や変形を生じる様な物品の包装

が不可能となつたり収縮包装処理能力が低下するため好ましくない。尚、本発明において90℃における熱収縮率とは、1軸延伸又は2軸延伸フィルム等を90℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。

前記のブロック共重合体組成物から熱収縮性の1軸または2軸延伸フィルム等を得るには、ブロック共重合体組成物を通常のTダイまたは環状ダイからフラット状またはチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を1軸延伸または2軸延伸する。例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向または円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルムまたはシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で

横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、あるいは別々に延伸する。

本発明においては、延伸温度60~120℃、好ましくは80~110℃で、縦方向及び／または横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、120℃を超える場合は低温収縮性の良好なものが得難い。延伸倍率は用途によつて必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮性包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であつても、異つていてもよい。1軸延伸後、または2軸延伸後の熱収縮性フィルム等は、次に必要に応じて冷却後直ちに60~105℃、好まし

くは80~95℃で短時間、例えば3~60秒間、好ましくは10~40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。本発明の1軸延伸または2軸延伸された熱収縮性フィルム等は、延伸方向における引張弾性率が $5.000\text{ Kg/cm}^2$ 以上、好ましくは $7.000\text{ Kg/cm}^2$ 以上、更に好ましくは $10.000\text{ Kg/cm}^2$ 以上であるのが熱収縮包装材として好ましい。延伸方向における引張弾性率が $5.000\text{ Kg/cm}^2$ 以上の場合は、収縮包装工程においてへたりに生じなく正常な包装ができて好ましい。

この様にして得られる本発明の熱収縮性フィルム等は、一般に厚さが $10\mu\text{m}$ ~1mmの範囲になるように調整される。

本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルム等を熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために150~300℃、好ましくは180~250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1~60秒、更に好ましくは2~30秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の1軸延伸または2軸延伸された熱収縮性フィルム等は、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、冷凍食品、菓子類の包装、衣類、文具、玩具等の包装などに利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体組成物の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用があげられる。ラベル用としては、厚さ10〜100 $\mu$ 、好ましくは30〜70 $\mu$ のフィルムが一般に用いられる。

尚、本発明で規定するブロック共重合体組成物を1軸延伸して得た熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における90℃の熱収縮率は10%未満、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下であることが好ましい。

本発明を更に詳細に説明するために以下に本発

明の実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

実施例1〜3及び比較例1〜8

n-ブチルリチウムを触媒として、(B-8)<sub>3</sub>型構造を有し、スチレン含有率が80重量%のスチレン・ブタジエンブロック共重合体Aを製造した。ブロック共重合体Aに含まれる主たるポリスチレンブロックの分子量は2.5万であり、非ブロック率は3%であつた。

ブロック共重合体A 100重量部に対して、2,4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノールを1重量部、平均粒径約0.1 $\mu$ の炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>-Aとする)を0.8重量部、エルカ酸マライドを0.2重量部配合した後2.5mm $\phi$ 押出機を用いてシート状に成形し、その後4倍にテンターで1軸延伸して厚さ約60 $\mu$ のフィルムを製作した。この際、延伸時に1軸延伸フィルムが破断を生じることなく安定に製造できるテンター内の最低温度(以後最低延伸可能温度とする)は90℃であつた。得られた1軸延伸フィルムの物性を表1に

表 1

	物 性
引張弾性率 (注1) (Kg/cm <sup>2</sup> )	16000
パンクチャー強度(注2) (Kg-cm/cm)	1500
Haze (注3) (%)	2
90℃の熱収縮率(注4) (%)	5.9

(注1) JIS K-6732 に準拠

(注2) JIS P-8134 に準拠

(注3) JIS K-6714 に準拠

(注4) フィルムを90℃のシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \frac{l - l'}{l} \times 100$$

$l$ : 収縮前の長さ

$l'$ : 収縮後の長さ

示したが、良好な剛性、耐衝撃性及び低温収縮性を示すフィルムであつた。尚、このフィルムは、延伸方向と直交する方向における90℃の熱収縮率は3%以下であつた。

次に上記で得られた熱収縮性フィルムの光沢、耐ブロッキング性、印刷適性、包装機械適性を調べ、表2に示した。その結果、本発明の熱収縮性フィルムは極めて優れた性能を有することが明らかになつた。

次にブロック共重合体Aに配合する添加剤として表2に記載されたものを使用する以外は実施例1と同様の方法で熱収縮性フィルムを作成し、それらの光沢、耐ブロッキング性、印刷適性、包装機械適性を調べた。その結果、本発明で規定する添加剤を配合していないものはいずれかの性能が劣り、良好なフィルムは得られなかつた。

(以下余白)



表 2

	添加剤の種類と配合量 (重量部) (注5)	光沢 (注6)	荷重ブロック 性 (注7)	印刷適 性 (注8)	包装機械 適性 (注9)
実施例 1	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8 エルカ酸アマイド 0.2	A	A	A	A
比較例 1	CaCO <sub>3</sub> -A 4 エルカ酸アマイド 0.2	C	A	A	A
比較例 2	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8 エルカ酸アマイド 1.5	B	A	O	A
比較例 3	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8	A	C	A	O
比較例 4	エルカ酸アマイド 0.2	A	B	A	B
比較例 5	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8 エチレンビスステア リルアマイド 0.2	A	A	O	A
比較例 6	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8 ブチルスチアレート 0.2	A	C	B	C
比較例 7	CaCO <sub>3</sub> -A 0.8 パラフィンワックス 0.2	B	A	C	A
比較例 8	CaCO <sub>3</sub> -B 0.8 (平均粒径8μ) エルカ酸アマイド 0.2	C	A	A	A
実施例 2	CaCO <sub>3</sub> -C 0.2 (平均粒径0.5μ) オレイン酸アマイド 0.1	A	A	A	A
実施例 3	CaCO <sub>3</sub> -A 0.4 エルカ酸アマイド 0.1 ステアリン酸 0.3	A	A	A	A

(注5) 配合量はそれぞれブロック共重合体100重量部に対する割合を示す。尚、各サンプルには安定剤として2,4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノールを1重量部添加した。

(注6) フィルムの光沢を目視で判定した。  
A：光沢良好。  
B：表面がシボ状気味で光沢やや不良。  
C：表面がシボ状で光沢なし。

(注7) 10cm×10cmに切ったフィルムを20枚重ね、200gの荷重をその上に均一にかけ、23℃(R.H.50%)の雰囲気にて24時間放置した。その後荷重を除き、重ねられたフィルム相互の剝離性、滑り性を比較した。  
A：剝離性、滑り性良好。  
B：やや密着気味である。  
C：密着し、剝離性、滑り性不良。

(注8) フィルムにスチレン系フィルム用インク(赤青黄の三色)を印刷し、印刷時

のインクの乗り具合及び印刷フィルムを23℃(R.H.50%)で24時間放置後の印刷の状態を観察した。

A：インクの乗り良好。印刷の仕上がりも美麗である。

B：インクの乗りやや不良。印刷された三色のインクの境界もやや乱れている。

C：インクの乗り不良。印刷された三色のインクの境界もかなり乱れている。

(注9) 容器(ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン製)の大きさに合わせてスリットしたフィルムを筒状にシール加工し、これをシュリンクラベル自動機により容器に装着し、さらにシュリンク工程(約200℃の熱風の熱源を有する収縮トンネル)で加熱収縮させて容器に密着させた。密着した熱収縮性フィルムの状態を観察し、包装機械適性を判定した。

- A : シワや位置のずれもなく、密着性良好。
- B : シワ又は／及び位置のずれがやや認められる。
- C : 筒状フィルムの開口性が悪く、位置のずれが大きい。又は容器への自動装着不能。
- D : 収縮不良で、容器への密着性不良。

## 比較例 9

実施例 1 と同一のポリマー構造を有し、スチレン含有量が 95 重量% のスチレン・ブタジエンブロック共重合体 B を製造した。次に実施例 1 と同一の添加剤類を配合して 1 軸延伸フィルムを製造した。しかしながら該フィルムは非常に脆く、製膜時及びフィルムの巻取り時に割れやすく良好なフィルムは得られなかつた。

## 比較例 10

実施例 1 と同一のポリマー構造を有し、スチレン含有量が 50 重量% のスチレン・ブタジエンブロック共重合体 C を製造した。次に実施例 1 と同

一の添加剤類を配合して 1 軸延伸フィルムを製膜した。しかしながら該フィルムは剛性が劣り、シユリンクラベル自動機による容器への自動装着が不可能であつた。

## 実施例 4 ～ 6 及び比較例 11

ノーブチルリチウムを触媒とし、常法に従つて表 3 に示したポリマー構造、スチレン含有量等を有するブロック共重合体をそれぞれ製造した。

表 3 に示した添加剤類をそれぞれこれらの共重合体類に配合した後 25 軸押出機を用いてシート状に成形し、その後 3 倍にテンターで 1 軸延伸して厚さ約 50  $\mu$  のフィルムを作製した。この際、テンター内の温度は各ブロック共重合体組成物の最低延伸可能温度に設定した。

次に各ブロック共重合体組成物の熱収縮性フィルムの性能を調べ、結果を表 3 に示した。尚、包装機械適性の評価においては、容器としてガラスビンを用いた。

表 3

実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 11
(D)	(B)	(F)	(G)
A-B-A-B-A	$\begin{array}{c} \text{A-B} \quad \text{B-A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A-B} \quad \text{B-A} \end{array}$	B-A-B-A	
スチレン含有量 (重量%)	75	70	70
主たるポリスチレンブロックの分子数	40000	72000	120000
A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> 比	—	1/4	1/7
非プロジック率 (%)	20	5	4
添加剤の種類と配合量 (重量部)	CaO <sub>3</sub> -C (平均粒径 0.5 $\mu$ ) エマルゲンアミド 0.2 ペーレン 0.2	タルク 0.1 (平均粒径 1 $\mu$ ) エマルゲンアミド 0.2 グリセリンモノステアリン酸エステル 0.5	CaO <sub>3</sub> -A (平均粒径 約 0.1 $\mu$ ) エマルゲンアミド 0.1 グリセリンモノステアリン酸エステル 0.5
最低延伸可能温度 (°C)	90	100	125
引張弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	12500	11200	9600
パンクチャー強度 (kg-cm/cm)	1900	2400	3000
90°C の熱収縮率 (%)	5.5	4.0	4.5
光沢	A	A	A
面プロキシング性	A	A	A
印刷適性	A	A	A
包装機械適性	A	A	D

実施例 7 ~ 9

実施例 1 , 4 , 6 と同一のブロック共重合体組成物からインフレーション法によつて 2 軸延伸フィルムを得た。延伸温度はそれぞれ 1 軸延伸の場合と同一の温度で延伸した。得られたフィルムの特性を表 4 に示した。尚、包装機械適性はシュリンク包装自動機により調べた。

(以下空白)

表 4

		実施例 7	実施例 8	実施例 9
使用したブロック 共重合体組成物		実施例 1 と 同じ	実施例 4 と 同じ	実施例 6 と 同じ
延伸倍率 (倍)	タテ	約 4	約 3	約 3
	ヨコ	約 4	約 3	約 3
厚 さ ( $\mu$ )		約 50	約 40	約 40
引張弾性率 ( $\text{Kg/cm}^2$ )	タテ	16200	12800	9800
	ヨコ	16000	12300	9500
パンクチャー強度 ( $\text{Kg-cm/cm}$ )		1700	2000	3300
90℃の熱収 縮率 (%)	タテ	61	57	46
	ヨコ	56	55	44
光 沢		A	A	A
耐ブロッキング性		A	A	A
印 刷 適 性		A	A	A
包装機械適性		A	A	A

特許出願人 旭化成工業株式会社